

**Self-emulsifying formulation useful in production of cosmetics, e.g. hair conditions - comprises specified amounts of ester-quat, oil body and fatty acid partial glyceride as emulsifier**

**Patent Number : DE19732015**

*International patents classification : A61K-007/06 A61K-007/50 A61K-009/10 C07C-069/30 C07C-219/08*

**• Abstract :**

DE19732015 C The self-emulsifying formulations comprise (a) 20-25 wt.% ester-quat, (b) 60-65 wt.% oil body and (c) 10-20 wt.% emulsifiers of the type of partial glycerides of 6-14 carbon (C) fatty acids.

USE - The formulations are used in the production of cosmetics (claimed), e.g. hair conditioners.

ADVANTAGE - Modern hair treatment agents, e.g. conditioners, are normally prepared by dissolving or dispersing the individual components in water, usually by vigorous stirring at 70-80 deg. C. The present formulations emulsify spontaneously in water and, even in small amounts of 1-10, preferably 2-5 wt.%, form emulsions that are stable for long periods, even under hot conditions. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE19732015 C1 19980723 DW1998-33 A61K-007/06 9p \* AP: 1997DE-1032015 19970725  
EP-893120 A2 19990127 DW1999-09 A61K-007/50 Ger AP: 1998EP-0113304 19980716 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

Priority n° : 1997DE-1032015 19970725

Covered countries : 25

Publications count : 2

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : BIGORRA J; PI SUBIRANA R; PRAT QUERALTE

**• Accession codes :**

Accession N° : 1998-378565 [33]  
Sec. Acc. n° CPI : C1998-115021

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-V04A D08-B03  
E10-A22D E10-E04G E10-E04K E10-E04L  
E10-E04M2

Derwent Classes : A25 A96 D21 E19

**• Update codes :**

Basic update code : 1998-33  
Equiv. update code : 1999-09





⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**  
⑯ **DE 197 32 015 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:  
**A 61 K 7/06**  
A 61 K 7/50  
A 61 K 9/10  
C 07 C 219/08  
C 07 C 69/30

⑯ Aktenzeichen: 197 32 015.5-41  
⑯ Anmeldetag: 25. 7. 97  
⑯ Offenlegungstag: -  
⑯ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 23. 7. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:

Bigorra, Joaquin, Dr., Sabadell, ES; Prat Queralt,  
Esther, Dr., Alella, ES; Pi Subirana, Rafael, Dr.,  
Granollers, ES

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

EP 06 89 532 B1

⑯ Selbstemulgierende Zubereitungen

⑯ Vorgeschlagen werden neue selbstemulgierende Zubereitungen, enthaltend  
(a) 20 bis 25 Gew.-% Esterquats  
(b) 60 bis 65 Gew.-% Ölkörper und  
(c) 10 bis 20 Gew.-% Emulgatoren vom Typ der Partialglyceride von Fettsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen. Die Mischungen bilden in Wasser spontan Emulsionen und können unmittelbar beispielsweise als Haarkonditioniermittel verwendet werden.

DE 197 32 015 C 1

DE 197 32 015 C 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft selbstemulgierende Zubereitungen mit einem definierten Gehalt an Esterquats, Ölkörpern und ausgewählten Emulgatoren sowie die Verwendung der Zubereitungen zur Herstellung von kosmetischen Mitteln.

## Stand der Technik

10 Moderne Haarbehandlungsmittel enthalten neben oberflächenaktiven Substanzen, die für die Reinigung der Haare zu-  
ständig sind, vor allem auch kationische Verbindungen, die auf die Fasern aufziehen und ihnen gleichzeitig einen ange-  
nehmnen Weichgriff verleihen und die elektrostatische Aufladung herabsetzen. Typische Beispiele für solche Kationen-  
side sind quaternierte Fettsäurealkanolaminester, die üblicherweise als Esterquats bezeichnet werden. Zur Herstellung  
15 von Haarbehandlungsmitteln, speziell Haarkonditionernmitteln, werden die einzelnen Komponenten üblicherweise ein-  
zeln in Wasser gelöst oder dispergiert, wobei die Einsatzstoffe sowohl wasserfrei vorliegen können als auch als wäßrige  
und/oder alkoholische Lösungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung in einem Heißprozeß, d. h. die Vermischung fin-  
det bei 70 bis 80°C unter starkem Rühren statt. Ziel sind dabei möglichst homogene, feinteilige und damit auch lagersta-  
bile Emulsionen, die insbesondere im Laufe der Zeit nicht ihre Viskosität verändern.

Aus der Europäischen Patentschrift EP 0689532 B1 (Henkel) ist ein Verfahren zur Herstellung von schuppharen Ester-  
20 quats bekannt, bei dem man die Quaternierung der Triethanolaminfettsäureester in Gegenwart von Fetalkoholen oder  
Dialkylethern sowie gegebenenfalls zusätzlich Fetalkoholpolyglycolethern, ethoxylierten Partialglyceriden und/oder  
Alkyloligoglucosiden vornimmt. Die Quaternierung der Triethanolaminfettsäureester in Gegenwart von Alkyloligoglucosiden,  
25 Fettsäure-N-alkylglucaniden, ethoxylierten Partialglyceriden oder Oligoglycerinen wird in der Deutschen Paten-  
tentschrift DE 43 35 782 C1 (Henkel) beschrieben. Haarbehandlungsmittel, die Alkylglucoside zusammen mit Ester-  
quats und Ölkörpern enthalten, sind ferner aus der Europäischen Patentschrift EP 0680314 B1 (Henkel) bekannt.

Obschon Haarbehandlungsmittel in Form wäßriger Emulsionen mit Esterquats und Ölkörpern im Markt erhältlich sind, besteht doch nach wie vor ein Bedürfnis nach einem selbtemulgierenden Konzentrat, das in Wasser spontan eine homogene und stabile Emulsion bildet, die unmittelbar als kosmetisches Mittel eingesetzt werden kann. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, selbtemulgierende Zubereitungen auf Basis von Esterquats zur Ver-  
fügung zu stellen, die beim Eintragen in Wasser spontan Emulsionen bilden, die sich durch besondere Homogenität und  
30 Lagerstabilität auszeichnen und unmittelbar als kosmetische Mittel verwendet werden können.

## Beschreibung der Erfindung

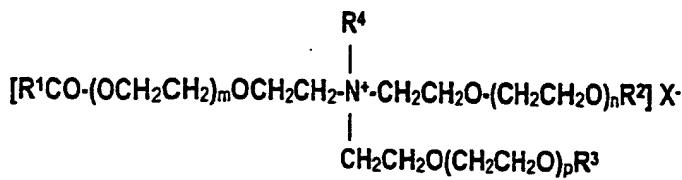
35 Gegenstand der Erfindung sind selbtemulgierende Zubereitungen, enthaltend  
 (a) 20 bis 25 Gew.-% Esterquats  
 (b) 60 bis 65 Gew.-% Ölkörper und  
 40 (c) 10 bis 20 Gew.-% Emulgatoren vom Typ der Partialglyceride von Fettsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen,  
mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Zubereitungen selbtemulgierend sind, d. h. beim Eintragen in Wasser  
spontan stabile und sehr homogene Emulsionen ergeben, die unmittelbar, beispielsweise als Haarkonditioniermittel ein-  
45 gesetzt werden können. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß die Emulsionen schon unter Verwendung sehr ge-  
riger Mengen der Zubereitungen entstehen und auch bei Temperaturbelastung nicht nennenswert eindicken, d. h. eine  
konstante Viskosität besitzen.

## Esterquats

50 Unter der Bezeichnung "Esterquats" werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstan-  
den. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen  
Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung WO 91/01295 A1 (Henkel)  
verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert,  
55 Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift  
DE 43 08 794 C1 (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Qua-  
ternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fetalkoholen, durch-  
führt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R. Puchta et al. in Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), M.  
Brock in Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993), R. Lagerman et al. in J. Am. Oil. Chem. Soc., 71, 97 (1994) sowie I. Shapiro in  
Cosm. Toil. 109, 77 (1994) erschienen.

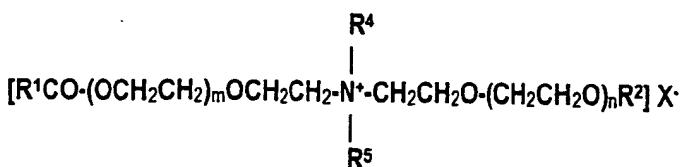
60 Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (I).



(I) 5

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,  $q$  für Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Linolensäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische  $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete  $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäureriche  $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschmelze eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Liniensatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Verestierungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer  $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^3$  für Wasserstoff,  $\text{R}^4$  für eine Methylgruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  für 0 und  $\text{X}$  für Methylsulfat steht.

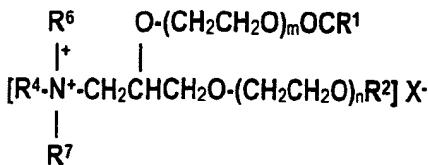
Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quatierte Ester-  
salze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht.



(II)

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Ester-  
salze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropylalkylaminen der Formel (III) zu nennen.



(III) 45

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Verestierungsgrades gelten die für (I) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

### Ölkörper

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Ölkörper vorzugsweise Fettalkohole der Formel (IV).



60

in der  $\text{R}^8$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprilalkohol, Laurylalkohol, Isostearylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomiertraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische

Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmlkern- oder Talgfeftalkohol.

Zubereitungen, die Fettalkohole als Ölkörper enthalten, weisen eine vergleichsweise hohe Viskosität auf. Sollten niedrigviskose Zubereitungen gewünscht werden, empfiehlt es sich, die als Ölkörper bevorzugten Fettalkohole ganz oder zu einem Teil, beispielsweise zu 25 bis 75 Gew.-% durch langkettige Partialglyceride auszutauschen, die der Formel (V) folgen.



in der  $\text{R}^9\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}_{10}$  und  $\text{R}^{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^9\text{CO}$  steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff darstellt. Typische Beispiele sind technische Mono/Diglyceride auf Basis von Palmitinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Laurinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure. Vorzugsweise wird Stearinsäuremonoglycerid eingesetzt.

Als weitere Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettsäuren mit linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholen, Ester von verzweigten  $\text{C}_6\text{-C}_{13}$ -Carbonsäuren mit linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholen, Ester von linearen  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertiol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Fettalkoholecarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten  $\text{C}_6\text{-C}_{22}$ -Alkoholen (z. B. Finsolv<sup>®</sup> TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

#### 30 Emulgatoren

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Emulgatoren kurzkettige Partialglyceride, die vorzugsweise der Formel (VI) folgen.



in der  $\text{R}^{12}\text{CO}$  für einen Acylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^{12}\text{CO}$  steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste  $\text{R}^{13}$  und  $\text{R}^{14}$  Wasserstoff darstellt. Typische Beispiele hierfür sind die Mono- und/oder Diglyceride auf Basis von  $\text{C}_8\text{-C}_{10}$ -Vorlauffettsäure, Laurinsäure und Myristinsäure sowie deren technische Mischungen, insbesondere auch Mono- und/oder Diglyceride auf Basis entsprechender Kokosfettsäureschneite. Vorzugsweise wird Laurinsäuremonoglycerid eingesetzt.

Als Co-Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- 50 (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2)  $\text{C}_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Sorbitammono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Genische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter  $\text{C}_{6/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckerkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PIG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder

# DE 197 32 015 C 1

Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie  
(13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkyphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitannmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 20 24 051 C3 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C<sub>8/18</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind hinreichend aus der Literatur bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homogenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkylidimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropylidimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CITA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8/18</sub>-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropiensäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkylaminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropiensäuren und Alkylaminocessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin.

Vorzugsweise enthalten die erfundungsgemäßen Zubereitungen als Co-Emulgatoren Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und Polyolpoly-12-hydroxystearate und insbesondere Alkyloligoglucoide und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat.

## Herstellverfahren

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Zubereitungen kann durch Vermischen der einzelnen Komponenten vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb deren Schmelzpunkte erfolgen. Es ist jedoch ebenfalls möglich, die Quaternierung der den Esterquats zugrundeliegenden Alkanolaminofettsäureester in Gegenwart der Ölkörper und/oder Emulgatoren durchzuführen. Auf diesem Wege werden unmittelbar lösungsfreie Produkte erhalten, die sich leicht zu Schuppen verarbeiten lassen.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfundungsgemäßen Zubereitungen lösen sich spontan unter Emulsionsbildung in Wasser und ergeben dann schon bei sehr geringen Einsatzmengen von 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% auch bei längerer Lagerung und Temperaturbelastung stabile Emulsionen, die unmittelbar für kosmetische Zwecke, beispielsweise als Haarkonditioniermittel verwendet werden können. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der genannten Zubereitungen zur Herstellung von kosmetischen Mitteln.

## Kosmetische Mittel

Die kosmetischen Mittel, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarkonditioniermittel, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes oder Lotionen, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöl, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycolethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoide, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acillierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldisearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von

mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fetsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen; sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fetsäure-N-methylglucaniden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginat und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -di-ester von Fetsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fetsäreglyceride, Ester von Fetsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. ein quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 401® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylaminiumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymeren wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycole und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lanequa®/Grüna), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimmin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropylidethylenetriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylaminiumchlorid (Merqual® 550/Chenviron), Polyaminopolyanide wie z. B. beschrieben in der FR 2252840 A1 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylinen wie z. B. Bis-Dimethylanino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymeren wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicione sowie amino-, fetsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fetsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoococanide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethrin eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinyl-pyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäbrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Penulen sowie alkylmodifizierte Carbopolypen (Goodrich) dienen.

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoësäure sowie ihre Ester und Derivate (z. B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoësäureoctylester), Methoxyzintinsäure und ihre Derivate (z. B. 4-Methoxyzintinsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z. B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert.Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methyl)benzyliden bornan-2-on, Methylbenzylidencamphor und dergleichen. Weiterhin kommen für diesen Zweck auch feindisperse Metallocide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Falk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollen dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine Ellipse oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

#### Glycerin:

Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1000 Dalton:

65 - technische Oligoglyceringemische mit einem Längenkondensationsgrad von 1.5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;

- Methylverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;

- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

5

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-n-Isoluanid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton.

10

Als Parfümöl seien genannt die Extrakte von Blüten (Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamom, Costus, Iris, Calamus), Hölzern (Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Gaiabanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opopanax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Moschus, Zibet und Castoreum. Als synthetische bzw. halbsynthetische Parfümöl kommen Ambroxan, Eugenol, Isoeugenol, Citronellal, Hydroxycitronellal, Geraniol, Citronellol, Geranylacetat, Citral, Ionon und Methylionon in Betracht.

15

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbenmittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

20

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Mittel betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

25

#### Beispiele

Die in der nachstehenden Tabelle 1 dargestellten Zubereitungen wurden 4 gew.-%ig in Wasser (16°D, 20°C) dispergiert. Die Dispergierbarkeit wurde nach folgender Skala bewertet: (+) = mehrmaliges Unrühren erforderlich, (++) = leichtes Unrühren erforderlich, (+++) = spontane Emulsionsbildung. Die Viskosität wurde nach der Brookfield-Methode (RVT-Viskosimeter, Spindel 1, 20°C, 10 Upm) nach 24 h und 7 d Lagerung beurteilt. Die Homogenität der Lösungen wurde nach einer Lagerung von 7 d visuell nach folgender Skala eingeschätzt: (-) = Phasentrennung, (+) = leichte Trübung, (++) = keine Trübung. Die Beispiele 1 bis 4 sind erfindungsgenäbig, die Beispiele V1 bis V4 dienen zum Vergleich.

30

Tabelle 1

35

#### Selbstemulgierende Zubereitungen

Zusammensetzung/ Performance	1	2	3	4	V1	V2	V3	V4
Esterquat*	25	25	25	25	15	25	25	25
Cetylstearyl Alcohol	60	30	30	30	50	60	60	60
Glyceryl Stearate	0	30	30	30	0	15	-	-
Glyceryl Laurate	15	15	10	10	35	-	-	-
Coco Glucoside	-	-	5	-	-	-	15	-
Polyglyceryl-2- Polyhydroxystearate	-	-	-	-	5	-	-	15
Dispergierbarkeit	+++	+++	+++	+++	+	Instabil	+	+
Viskosität nach 24 h [mPas]	4.400	4.400	2.000	2.900	1.000	-	1.200	1.950
Viskosität nach 7 d [mPas]	4.550	4.800	2.300	3.200	1.100	-	1.800	2.700
Homogenität	++	++	++	++	+	-	+	+

40

\*) methylquaternierter Dipalmfettsäuretriethanolamin-Ester, Methylsulfat-Salz

45

50

55

60

#### Patentansprüche

65

1. Selbstemulgierende Zubereitungen, enthaltend
  - (a) 20 bis 25 Gew.-% Esterquats
  - (b) 60 bis 65 Gew.-% Ölkörper und

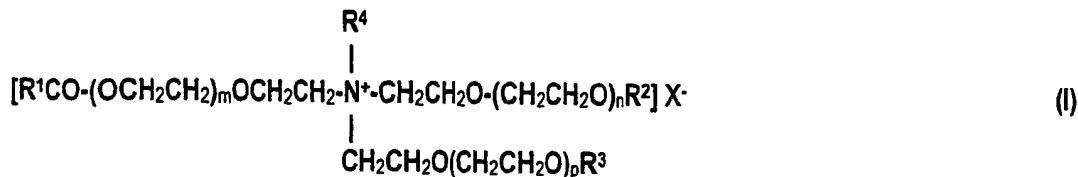
(e) 10 bis 20 Gew.-% Emulgatoren vom Typ der Partialglyceride von Fettsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen.

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Esterquats der Formel (I) enthalten.

5

10



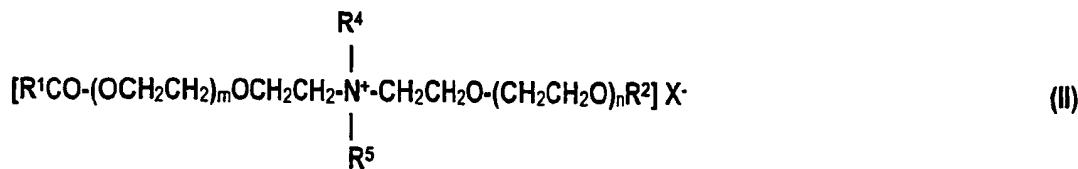
15

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,  $q$  für Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

3. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Esterquats der Formel (II) enthalten.

20

25



30

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Esterquats der Formel (III) enthalten.

35

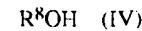


40

in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

5. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ölkörper Fettalkohole der Formel (IV) enthalten.

45

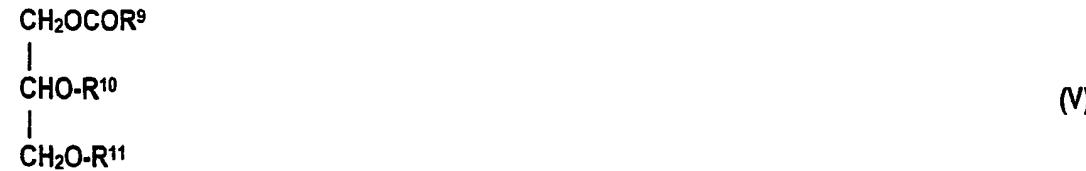


in der  $\text{R}^8$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

6. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Ölkörper Partialglyceride der Formel (V) enthalten.

50

55

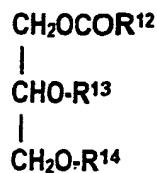


60

in der  $\text{R}^9\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^9\text{CO}$  steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste  $\text{R}^{10}$  und  $\text{R}^{11}$  Wasserstoff darstellt.

7. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Emulgatoren Partialglyceride der Formel (VI) enthalten.

65



(VI) 5

in der R<sup>12</sup>CO für einen Acylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R<sup>12</sup>CO steht, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der beiden Reste R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> Wasserstoff darstellt. 10

8. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Emulgatoren Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside enthalten. 15

9. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Emulgatoren Polyol-poly-12-hydroxystearate enthalten. 15

10. Verwendung von Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von kosmetischen Mitteln. 20

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -